

Теория структуры и свойств α -парателлурида (TeO_2)

© А.Ю. Гуфан, Ю.М. Гуфан, Zhengkuan Jiao*, Xiao-Feng Xu*

Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

* Department of Physics Zhejiang University,
Hangzhou, China

E-mail: gufan@mail.ru

(Поступила в Редакцию 15 марта 2005 г.
В окончательной редакции 12 мая 2005 г.)

Предложенная в работах одного из авторов феноменологическая теория, учитывающая изменение полностью симметричной части плотности вероятности распределения заряда при фазовом переходе вне рамок теории возмущений, применена к описанию фазового перехода в TeO_2 . На основе сопоставления теории и эксперимента установлены значения констант жесткости четвертого порядка в базисной плоскости тетрагонального кристалла при $p = 1 \text{ bar}$ и $T = 293 \text{ K}$. Предсказываемые на основе развитой теории зависимости параметров решетки и частоты мягкой моды от давления p в пределах точности эксперимента хорошо согласуются с известными данными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-39016ГФЕН) и дополнительной поддержке, оказанной Zhejiang University, Hangzhou, China.

PACS: 62.20.Dc, 63.20 Dj, 64.60.-i

При комнатной температуре и атмосферном давлении ($p \approx 10^5 \text{ N/m}^2$ (1 bar)) кристалл TeO_2 имеет структуру слегка искаженного рутила. Симметрия рутила описывается пространственной группой D_{4h}^{14} с числом формульных единиц в примитивной ячейке $z = 2$ [1]. Уточненная симметрия TeO_2 — D_4^4 и $z = 4$, причем отношение периодов решетки α -парателлурида вдоль тетрагональной оси и в перпендикулярном направлении примерно в два раза превосходит аналогичное отношение, характеризующее решетку рутила [2–6]. Парателлурит сохраняет свою структуру при нормальном давлении и понижении температуры до 10 K [7]. Однако при комнатной температуре и давлении $p = 8.86 \text{ kbar}$ TeO_2 претерпевает фазовый переход с понижением симметрии до орторомбической (D_2^4) с сохранением числа формульных единиц в примитивной ячейке кристалла [2–9]. Следовательно, трансляционная симметрия параметра порядка (ПП) Ландау (η), описывающего фазовый переход, характеризуется звездой вектора $k = 0$ (точка Γ зоны Бриллюэна [10]). Симметрия η относительно поворотов ($C_4^z|\tau$) и ($C_2^z|\tau$), определяющих группу D_4^4 [11], совпадает с симметрией разности диагональных компонент тензора деформаций $u_{xx} - u_{yy}$ [7–9,12] (или $e_1 - e_2$ в обозначениях Voight [13]). По принятой классификации [12,14] такие фазовые переходы называются собственно-сегнетоэластическими переходами первого типа [14]. Зависимость скорости поперечных звуковых волн, распространяющихся в направлении $[1, 1, 0]$ и поляризованных вдоль $[1, \bar{1}, 0]$, от давления также указывает на то, что фазовый переход $D_4^4 - D_2^4$ является собственно-сегнетоэластическим [4,5,7,12]. Возможность выращивать большие (сантиметрового размера) монокристаллы TeO_2 [15,16] позволила на основе геометрической теории [17] установить с точностью

не хуже нескольких процентов значения всех шести независимых констант жесткости парателлурида второго порядка (c_{ik} — в обозначениях Voight или компонент тензора жесткости четвертого ранга $c_{\alpha\beta\gamma\delta}$) в декартовых координатах) [3,5,12,18–22]. Затем при интерпретации изменения скорости различных „чистых звуковых мод“ под влиянием одноосного давления в [16] на основе геометрической теории [23] с относительно хорошей точностью были установлены все константы жесткости третьего порядка c_{ikl} , ($c_{\alpha\beta\gamma\delta\lambda\mu}$). В ряде работ уточнялись и перепроверялись зависимости параметров решетки кристалла TeO_2 и координат атомов от давления (p) и температуры (T) [3–7,24]. Столь полный набор данных сделал кристаллы парателлурида уникальным объектом исследования, допускающим возможность проверять и сравнивать разные теоретические подходы к описанию фазовых переходов.

В первой части настоящей работы, в частности, показано, что концепция разделения набора ПП на собственные и несобственные [7–9,12,25] не согласуется с экспериментальными данными о структуре и свойствах TeO_2 , несмотря на то, что фазовый переход в TeO_2 второго рода [5,7–9,12].

Во второй части работы к описанию фазового перехода второго рода в TeO_2 применена феноменологическая теория, разработанная одним из авторов [26–29], и показано, что эта новая схема феноменологической теории хорошо описывает эластические характеристики TeO_2 .

В третьей части работы по известным константам жесткости и зависимости от давления полностью симметричной части плотности вероятности распределения заряда в упорядоченной фазе вычислены значения параметров, определяющих парные межатомные взаимодействия. Эти результаты позволили вычислить необходи-

мые константы жесткости четвертого порядка, а также зависимость от давления эффективной константы жесткости, ответственной за фазовый переход, и зависимость величины ПП от давления. Полученные зависимости измеримых характеристик TeO_2 хорошо согласуются с известными данными.

1. Концепция несобственных параметров порядка применительно к TeO_2

Зависимость констант жесткости второго порядка TeO_2 от давления [3,5,12,18–21] показывает, что концепция мягкой моды [25] полностью применима для описания фазового перехода в TeO_2 . Первую теорию изменения свойств парателлурида при понижении симметрии от D_4^4 до D_2^4 построили Fritz и Peercy [8]. Реально в [8] рассматривалось изменение симметрии от D_{4h}^{14} до D_{2h}^{12} . В теории [8] потенциал Ландау Φ зависит от η и от полностью симметричного ПП ξ , однако, все вычисления проведены в рамках концепции, предполагающей малость „несобственных“ искажений структуры [25]. В [8], как и во всех последующих теориях свойств TeO_2 [7–9,12,19], в отличие от [26–29] сделано предположение, что потенциал Ландау не содержит слагаемых, линейных по ξ . Поэтому в [7–9,12,19] предсказательная сила теории Ландау значительно занижена. Из-за отсутствия данных о константах жесткости четвертого порядка в [7–9,12] приходится дополнительно принимать гипотезу о малых значениях несобственных ПП (ξ в [7–9], ξ и e_3 в [12]) и вместо прямого решения уравнений состояния и сопоставления этих решений с экспериментом предполагать, что $\xi \sim \eta^2$ [7–9,12] и $e_3 \sim \eta^2$ [12]. Как показано далее, эта гипотеза противоречит результатам, получаемым путем решения уравнений состояния и известным экспериментальным данным о зависимости размеров элементарных ячеек TeO_2 от давления [5,24]. Кроме этого, теория [7–9,12] вместо того, чтобы предсказывать зависимость скорости звука от давления, опирается на экспериментально полученную в [8,12,24] зависимость ($c_{11} - c_{12}$) от T и зависимость $\eta^2(p)$, полученную Worlton и Beyerlein [24]. Данные [24] использованы в [12] для вычисления некоторых, дополнительных к константам жесткости третьего порядка, параметров, которые, так же как и c_{ikl} , определяют зависимость $c_{ik}(p)$. Неоправданным представляется и сделанное в [12] предположение о зависимости от давления констант жесткости третьего порядка (c_{ikl}), входящих в исходный неравновесный потенциал.

Подчеркнем, что одно и достижений теории Ландау состоит в том, что от внешних условий зависит только один феноменологический параметр, а именно стоящий в неравновесном потенциале при нижней степени ПП.

Чтобы проиллюстрировать, насколько концепция малого несобственного ПП, использованная во всех теориях фазового перехода в TeO_2 , предшествующих нашей

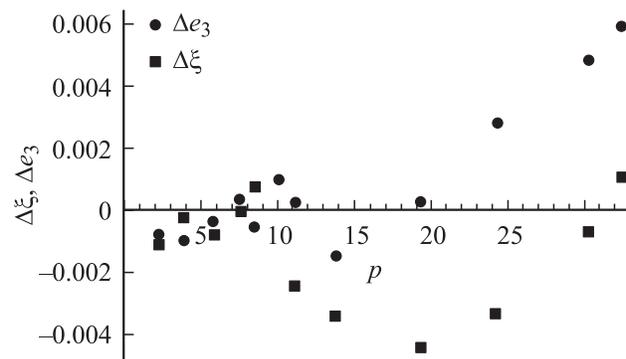


Рис. 1. Зависимости от давления добавки к полностью симметричной части изменения плотности вероятности распределения заряда, обусловленной фазовым переходом $D_4^4 - D_2^4$.

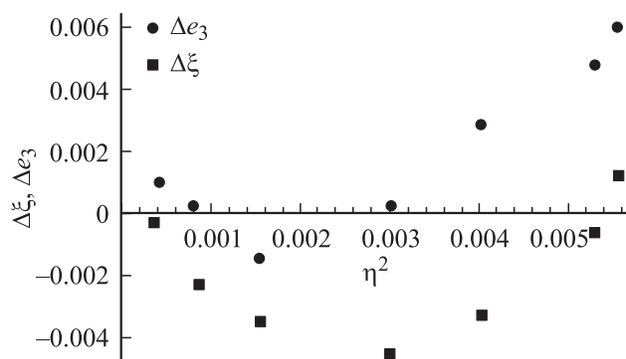


Рис. 2. Зависимости $\Delta\xi(\eta^2)$ и $\Delta e_3(\eta^2)$ (см. текст).

работе, не соответствует экспериментальным данным, приведено два рисунка. На рис. 1 представлены зависимости $\Delta\xi(p)$ и $\Delta e_3(p)$, построенные по численным данным о зависимости периодов кристаллической решетки TeO_2 от давления, приведенным в [24]. Обозначение $\Delta\xi(p)$ и $\Delta e_3(p)$ соответствует тому, что в теориях [7–9,12] принципиально не учитывается „регулярная“ составляющая изменения ξ и e_3 под действием изотропного давления, использованного в экспериментах [4,5,7,16,22,24]. Основная гипотеза концепции, разделяющей ПП на собственные и несобственные по симметричным признакам, состоит (применительно к TeO_2) в предположении, что $\Delta\xi \sim \eta^2$ и $\Delta e_3 \sim \eta^2$. Рис. 2 позволяет увидеть, насколько такое предположение не соответствует данным для TeO_2 .

2. Основные положения феноменологической теории сегнетоэластиков

Согласно [26–29], полиномиальный неравновесный потенциал феноменологической теории (потенциал Ландау) должен зависеть от полного набора ПП, обра-

зующих базисы для всех неприводимых представлений группы симметрии ведущего (ведущих) ПП $G(\eta)$ группы L [30]. При этом нельзя проводить априорную дискриминацию, предполагая, что некоторые из ПП входят в слагаемые потенциала Ландау в более высокой степени, чем другие.

3. Потенциал Ландау для описания перехода $D_4^4 - D_2^4$ в TeO_2

Далее будут обсуждаться только те данные о фазовом переходе в TeO_2 , которые получены в отсутствие внешних электрических полей. Учтем также относительно высокую электропроводность TeO_2 . В совокупности эти два факта позволяют ограничиться рассмотрением фазового перехода с понижением симметрии от D_{4h}^{14} до D_{2h}^{12} вместо описания реального перехода между пьезоэлектрическими фазами с понижением симметрии от D_4^4 до D_2^4 . Будем пренебрегать также изменением координат атомов внутри примитивной ячейки TeO_2 [24], считая фазовый переход чисто собственно-сегнетоэластическим. Заметим, что эти же гипотезы принимались в [6–9,12,14]. Неравновесный потенциал, зависящий от средних по кристаллу компонент тензора деформаций u_{xx} , u_{yy} и u_{zz} (e_1 , e_2 и e_3 в обозначениях Voight), имеет вид

$$F = \sum_{i=1}^3 k_i e_i + \frac{1}{2} \sum_{i,l=1}^3 c_{ik} e_i e_k + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^3 c_{ijk} e_i e_j e_k + \frac{1}{24} \sum_{i,j,k,m}^3 c_{ijkl} c_{ijkl} e_i e_j e_k e_m. \quad (1)$$

При суммировании в (1) учитывается как внешняя симметрия тензоров констант жесткости, навязанная точечной тетрагональной симметрией кристаллического класса (например, в первой сумме $k_1 = k_2$, во второй — $c_{11} = c_{22}$ и т.д.), так и внутренняя симметрия, обусловленная соотношением $u_{\alpha\beta} = u_{\beta\alpha}$ и возможностью изменять порядок сомножителей в (1). Подчеркнем, что k_i включает два слагаемых: одно пропорциональное изменению давления [31], а второе изменению температуры [32]. Если ввести в рассмотрение симметрические координаты $\eta = e_1 - e_2$ (η — ведущий параметр порядка), $\xi = e_1 + e_2$ и e_3 , то полный потенциал Ландау принимает вид

$$\begin{aligned} \Phi = & a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + f_1 \xi + f_2 \xi^2 + f_3 \xi^3 + f_4 \xi^4 \\ & + g_1 \eta^2 \xi + g_2 \eta^2 \xi^2 + j_1 e_3 + j_2 e_3^2 + j_3 e_3^3 + j_4 e_3^4 \\ & + g_3 \eta^2 e_3 + g_4 \eta^2 e_3^2 + h_1 \xi e_3 + h_2 \xi^2 e_3 + h_3 \xi e_3^2 \\ & + h_4 \xi e_3^2 + h_5 \xi^3 e_3 + h_6 \xi e_3^3 + g_5 \eta^2 \xi e_3. \end{aligned} \quad (2)$$

Соотношение между феноменологическими параметрами потенциалов (1) и (2) следующие:

$$\begin{aligned} f_1 = k_1, \quad j_i = k_3, \quad a_1 = (c_{11} - c_{12})/4, \\ f_2 = (c_{11} + c_{12})/4, \quad j_2 = c_{33}/2, \quad h_1 = c_{13}/2, \\ f_3 = (c_{111} + 3c_{112})/24, \quad g_1 = (c_{111} - c_{112})/8, \\ j_3 = c_{333}/6, \quad g_3 = (c_{113} - c_{123})/4, \quad h_2 = (c_{113} + c_{123})/4, \\ h_3 = c_{132}/2, \quad a_2 = (c_{1111} + 3c_{1122} - 4c_{1112})/192, \\ f_4 = (c_{1111} + 3c_{1122} + 4c_{1112})/192, \\ g_2 = (c_{1111} - c_{1122})/32, \quad j_4 = c_{3333}/24, \\ g_4 = (3c_{1133} - 2c_{1233})/24, \\ h_4 = (3c_{1133} + 2c_{1233})/24, \quad h_5 = (c_{1113} + 2c_{1123})/24, \\ h_6 = c_{1333}/6, \quad g_5 = (3c_{1113} - 2c_{1123})/24. \end{aligned} \quad (3)$$

Если бы известные данные свидетельствовали в пользу представлений о несобственных параметрах, то, следуя [7–9,12], в (2) следовало бы положить

$$\begin{aligned} f_1 = g_1 = f_3 = f_4 = j_3 = j_4 \\ = h_2 = h_3 = h_4 = h_5 = h_6 = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

и в первом приближении определить $\xi(\eta^2)$ и $e_3(\eta^2)$ из уравнений $\partial\Phi/\partial\xi = 0$ и $\partial\Phi/\partial e_3 = 0$. Полученные таким образом значения первых поправок к ξ и e_3 , индуцированных спонтанным возникновением η^2 при фазовом переходе, в соответствии с концепцией несобственного параметра порядка [7–9,12,25] следует подставить в (2), чтобы получить эффективный потенциал Ландау для определения зависимости η^2 от внешних условий. При таком методе расчета свойств TeO_2 кроме очевидного несоответствия предположения (4) точным соотношениям (3) для последовательного сравнения предсказаний теории и эксперимента необходимо знать полный набор констант жесткости TeO_2 , в том числе и констант жесткости четвертого порядка g_2, g_4, g_5 , которые до сих пор не измерены.

Поэтому воспользуемся другой схемой рассуждений. Во-первых, пренебрежем изменением e_3 при фазовом переходе. Этот шаг обусловлен тем, что из всех известных данных следует, что дополнительное изменение e_3 , обусловленное фазовым переходом, не превышает точности измерения e_3 . Такое предположение позволяет записать потенциал Ландау, зависящий от η и ξ , в виде, принятом в [8]

$$\begin{aligned} \Phi = & a_1 \eta^2 + a_2 \eta^4 + f_1 \xi + f_2 \xi^2 + f_3 \xi^3 \\ & + f_4 \xi^4 + g_1 \eta^2 \xi + g_2 \eta^2 \xi^2. \end{aligned} \quad (2a)$$

Соотношения (3) остаются в силе для феноменологических параметров (2a).

Далее воспользуемся значениями констант жесткости α -парателлурита при комнатной температуре и давлении 1 bar [18]

$$c_{11} = 5.6, \quad c_{12} = 5.16, \quad c_{33} = 10.51, \\ c_{111} = -16, \quad c_{112} = -60, \quad (5)$$

приведенных в [12] в единицах 10^{10} N/m^2 . Далее использованы именно эти единицы измерения для значений плотности потенциала Ландау и давления. Учитывая, что температура в интересующих нас экспериментах [2–9,12,24] оставалась постоянной, положим $f_1 = 10^{-2} p$ [31,32], где p — численное значение внешнего давления в килобарах (kbar).

4. Вычисление констант жесткости четвертого порядка в модели парных взаимодействий

Для вычисления всех феноменологических параметров, фигурирующих в (2а), нам, согласно (3), необходимо знать только константы жесткости по отношению к геометрически различным комбинациям простых нагрузений типа растяжение–сжатие [13]. Это позволяет предположить относительно простую модель взаимодействия атомов в TeO_2 . В модели рассматриваются только парные взаимодействия и предполагается, что для любых пар атомов (A и B), где A , и B обозначают либо атом теллура, либо кислорода, потенциальная энергия взаимодействия имеет вид

$$u(r_{A,B}) = -\frac{G_{A,B}}{r_{A,B}} - \frac{E_{A,B}}{(r_{A,B})^6} + \frac{H_{A,B}}{(r_{A,B})^{12}}. \quad (6)$$

Таким образом, полная вычисленная в рамках „микроскопической“ модели (6) эластическая энергия кристалла зависит от девяти феноменологических параметров: $G_{\text{O,O}}$, $G_{\text{O,Te}}$, $G_{\text{Te,Te}}$... Предположим так же, что взаимодействие распространяется на расстояние $r \leq R_0 = \sqrt{(a^2 + b^2 + c^2)}/2$, где a , b и c — периоды структуры TeO_2 . Структура парателлурита и структура рутила устроены так, что все ионы Te размещены по одной и той же системе правильных точек, т.е. имеют одинаковое окружение. То же самое относится и к атомам кислорода [1].

Принятые нами значения периодов решетки рутила при $p \approx 0$ и $T = 293 \text{ K}$: $a = b = 4.8105 \text{ \AA}$, $c = 3.7800 \text{ \AA}$. При этих предположениях с каждым атомом Te взаимодействуют десять других атомов Te . Два из них находятся на расстоянии $r_{\text{Te,Te}}^{(1)} = c = 3.7800 \text{ \AA}$ (этот факт для краткости обозначим $z_1(3.7800 \text{ \AA}) = 2$), восемь — на расстоянии $r_{\text{Te,Te}}^{(2)} = 3.8848 \text{ \AA}$ ($z_2(3.8848 \text{ \AA}) = 8$). Внутри сферы радиуса R_0 с центром в позиции, занятой любым из атомов Te , находятся десять атомов O . Они разделяются на три подгруппы в зависимости от их

расстояния до Te $z_3(1.8902 \text{ \AA}) = 2$, $z_4(2.4154 \text{ \AA}) = 4$ и $z_5(3.7124 \text{ \AA}) = 4$. Внутри сферы радиуса R_0 , центр которой находится в позиции, занятой любым атомом кислорода, расположены пять атомов Te , разделенных на три подгруппы в соответствии с их расстоянием до выбранного атома O : $z_6(1.8900 \text{ \AA}) = 1$, $z_7(2.4154 \text{ \AA}) = 2$ и $z_8(3.7124 \text{ \AA}) = 2$. В эту же сферу попадают 14 атомов кислорода, разделенных на четыре подгруппы: $z_9(3.0082 \text{ \AA}) = 1$, $z_{10}(3.067 \text{ \AA}) = 8$, $z_{11}(3.416 \text{ \AA}) = 2$ и $z_{12}(3.780 \text{ \AA}) = 3$. Все атомы, попадающие внутрь сферы радиуса R_0 , мысленно построенной вокруг выбранного атома Te или O , назовем близкими соседями этого атома.

Для расчета констант жесткости использована часть упругой внутренней энергии, приходящаяся на одну элементарную ячейку структуры рутила или на две формульные единицы TeO_2 , записанная через парные взаимодействия атомов. Она содержит $(2 \times 20 + 4 \times 19) \times 3 \times (3 + 6 + 10 + 15) = 15351$ слагаемое. Здесь 20 и 19 — число близких соседей атомов Te и O , 3 — число феноменологических параметров микроскопической энергии для каждой пары взаимодействующих атомов. Слагаемые третьего множителя это числа слагаемых в ряду Тейлора для вычисляемой таким образом микроскопической энергии элементарной ячейки как функции межатомных расстояний. Разложение ведется по малым однородным деформациям всей ячейки. Для того чтобы автоматически учитывать изменение расстояния между близкими соседями при однородной деформации элементарной ячейки, координаты всех взаимодействующих атомов в каждом слагаемом эластической энергии должны быть представлены в долях периодов кристаллической решетки.

В число близких соседей каждого из атомов как Te , так и O , попадают атомы Te и O , находящиеся в той же элементарной ячейке, что и атом, взаимодействие с которым обсуждается, и атомы, находящиеся вне этой элементарной ячейки. Если бы мы могли просуммировать взаимодействие между всеми атомами, составляющими кристалл, то результат суммирования в два раза превосходил бы правильное значение эластической энергии. Поскольку мы ограничиваемся суммированием только 15351 слагаемого, только энергия взаимодействия пар атомов, попадающих в одну ячейку, входит в эту ограниченную сумму дважды. Для получения правильных значений констант жесткости слагаемые эластической энергии, определяемые взаимодействием атомов, входящих в одну элементарную ячейку рутила, учитывались в сумме с коэффициентом 1/2. Поскольку при вычислении разложения упругой энергии по смещениям атомов учитывались только однородные деформации, по определению, макроскопические константы жесткости совпадают со значениями соответствующих коэффициентов разложения в ряд Тейлора. Таким образом, примененный метод расчета констант жесткости позволяет записать линейные уравнения, связывающие значения девяти феноменологических параметров ми-

кроскопической теории, присутствующие в (6), с константами жесткости TeO_2 (в том числе и с константами жесткости четвертого порядка c_{iklm}).

В соответствии с (2а) и (3), для определения девяти феноменологических параметров (6) можно использовать только четыре константы жесткости (5). Дополнительно были взяты данные [5,25] о зависимости $\xi(p)$ при $p > p_0$. Это позволило методом наименьших квадратов установить следующие значения:

$$\begin{aligned} G_{\text{TeTe}} &= -8.77 \cdot 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}, \\ G_{\text{TeO}} &= 0.76 \cdot 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}, \\ G_{\text{OO}} &= -3.58 \cdot 10^2 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}, \\ E_{\text{TeTe}} &= 0.346 \cdot 10^{-48} \text{ N} \cdot \text{m}^4, \\ E_{\text{TeO}} &= 3.443 \cdot 10^{-47} \text{ N} \cdot \text{m}^4, \\ E_{\text{OO}} &= 2.80 \cdot 10^{-48} \text{ N} \cdot \text{m}^4, \\ H_{\text{TeTe}} &= 0.137 \cdot 10^{-105} \text{ N} \cdot \text{m}^{10}, \\ H_{\text{TeO}} &= 4.009 \cdot 10^{-107} \text{ N} \cdot \text{m}^{10}, \\ H_{\text{OO}} &= 26.3667 \cdot 10^{-106} \text{ N} \cdot \text{m}^{10}. \end{aligned} \quad (7)$$

Затем, основываясь на зависимостях членов ряда Тейлора четвертой степени по u_1 и u_2 от феноменологических параметров (6) и численных значениях (7), мы вычислили константы жесткости TeO_2 четвертого порядка и соответственно коэффициенты потенциала Ландау (в единицах 10^{10} N/m^2)

$$\begin{aligned} a_2 &= 36.419, & g_2 &= -148.239, & g_1 &= 5.5, & a_1 &= 0.11, \\ f_1 &= 0.01p, & f_2 &= 2.69, & f_3 &= -8.167, & f_4 &= 403.933, \\ c_{1111} &= 6.986 \cdot 10^3, & c_{1122} &= 11.73 \cdot 10^3, \\ c_{1112} &= 8.796 \cdot 10^3. \end{aligned} \quad (8)$$

5. Некоторые результаты феноменологической теории

Таким образом, в теории, основанной на сокращенном потенциале (2а), на базе части экспериментальных данных [16,18,25] установлено значение всех феноменологических параметров.

Константы жесткости второго порядка c_{ik} определялись по анизотропии скоростей распространения ультразвука [18] при нормальном давлении. Константы жесткости третьего порядка вычислялись как предельные значения производных констант жесткости второго порядка по внешним одноосным напряжениям при внешних нагрузках, стремящихся к нулю [16]. Константы жесткости четвертого порядка вычислялись на основе модели потенциала парных взаимодействий (6). Учитывая методы определения феноменологических параметров, можно проверить полученные значения констант жесткости

четвертого порядка, сравнивая предсказания теории с установленными зависимостями от давления следующих величин: 1) эффективной константы жесткости второго порядка $c_{\text{eff}} = [(c_{11} - c_{12})/4] = \psi(p)$; 2) ведущего параметра порядка η ; 3) сжимаемости в орторомбической фазе. Последние два предсказания теории можно сопоставить с зависимостью от давления a - и b -постоянных решетки TeO_2 в фазе высокого давления, приведенных в [25] в виде таблиц и в [3,4,6,7] в виде рисунков. Сопоставление измеренной и вычисленной частоты мягкой моды в фазах высокого и низкого давления α -парателлурида приведены на рис. 3. В качестве комментария укажем на то, что измерение частоты мягкой моды в низкосимметричной фазе затруднено наличием доменов и сильным затуханием ультразвука. Поэтому точность измерений очень низкая, и значения отношения $\phi = c'_{\text{eff}}(p > p_0)/c'_{\text{eff}}(p < p_0)$ (здесь $c'(p) \equiv \partial c/\partial p$), приведенные в разных работах, разнятся и отличаются от предсказаний теории фазовых переходов второго рода [31]. Согласно [5], отношение ϕ равно 5.44, а, согласно [11], $\phi \approx 10$. Предсказываемое на основе (2а) с учетом (5) и (7) значение $\phi = 3$. В теории Лан-

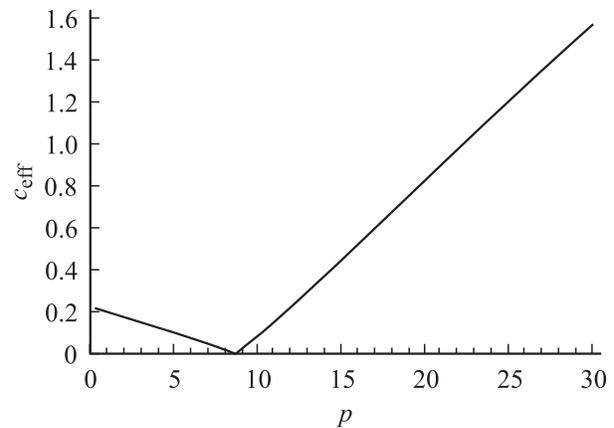


Рис. 3. Вычисленная по (2а) зависимость эффективной константы жесткости $c_{\text{eff}} = (c_{11} - c_{12})/4$ парателлурида от давления.

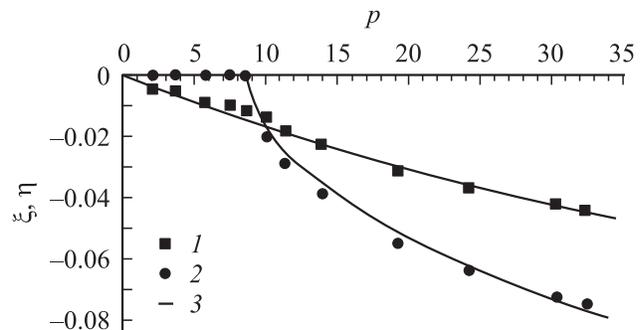


Рис. 4. Зависимость от давления параметра порядка $\eta \sim u_{xx} - u_{yy}$ и полностью симметричной части плотности вероятности распределения заряда ξ , 1 — экспериментальные данные по ξ , 2 — экспериментальные данные по η , 3 — теоретические результаты.

дау, учитывающей только тот ПП, который описывает изменение симметрии, значение $\phi = 3$ соответствует переходу в трикритической точке.

Выше p_0 обозначает давление, соответствующее фазовому переходу между тетрагональной и орторомбической фазами. Согласно (2а), (5) и (7), $p_0 = 8.5$ kbar.

На рис. 4 приведено сопоставление зависимостей $\eta(p)$ и $\xi(p)$, предсказываемое развитой выше теорией и установленное экспериментально [25]. Совпадение этих зависимостей на уровне качественного сравнения очевидно. Ошибка измерений, приведенная в [7], исключает количественное сравнение.

6. Заключение

Таким образом, построена феноменологическая теория фазового перехода в TeO_2 , учитывающая полностью симметричное изменение плотности вероятности распределения заряда вне рамок концепции несобственного параметра порядка. На основе построенной феноменологической теории по данным малого числа экспериментов вычислены: 1) значения констант жесткости четвертого порядка в TeO_2 при нормальном давлении, 2) значение давления фазового перехода, 3) зависимость от давления параметров решетки в низкосимметричной фазе, 4) частота мягкой моды в высоко- и низкосимметричной фазах.

Список литературы

- [1] R.W.G. Wyckoff. Crystal Structures. Vol. 1. Interscience, N. Y. (1963).
- [2] B.R. Sahu, L. Kleinman. Phys. Rev. B **69**, 193 101 (2004).
- [3] Hirotsugu Ogi, Masashi Fukunaga, Masahiko Hirao. Phys. Rev. B **69**, 024 104 (2004).
- [4] D.B. McWhan, R.J. Birgeneau, W.A. Bonner, H. Taub, J.D. Axe. J. Phys. C.: Solid State Phys. **8**, L81 (1975).
- [5] P.S. Peercy, I.J. Fritz, G.A. Samara. J. Phys. Chem. Sol. **36**, 1105 (1975).
- [6] Hiromoto Uwe, Hiroshi Tokumoto. Phys. Rev. B **19**, 7, 3700 (1979).
- [7] E.F. Skelton, J.L. Feldman, C.Y. Liu, I.L. Spain. Phys. Rev. B **13**, 36, 2605 (1976).
- [8] I.J. Fritz, P.S. Peercy. Sol. Stat. Commun. **16**, 1197 (1975).
- [9] P.S. Peercy, I.J. Fritz. Phys. Rev. Lett. **32**, 9, 466 (1974).
- [10] О.В. Ковалев. Таблицы неприводимых представлений пространственных групп. Наук. думка. Киев (1961). 155 с.
- [11] Г.Я. Любарский. Теория групп и ее применение в физике. ГИФМЛ, М. (1958). 354 с.
- [12] P. Toledano, M.M. Fejer, V.A. Auld. Phys. Rev. B **27**, 9, 5717 (1983).
- [13] Ю.И. Сиротин, М.П. Шаскольская. Основы кристаллофизики. Наука, М. (1975). 680 с.
- [14] P.W. Anderson, E.J. Blount. Phys. Rev. Lett. **14**, 7, 217 (1965).
- [15] А.В. Виноградов, В.А. Ломонов, Ю.А. Першин, Н.Л. Сизова. Кристаллография **47**, 6, 1105 (2002).
- [16] А.М. Антоненко, М.Д. Волнянский, А.Ю. Кудзин. Кристаллография **24**, 5, 1071 (1979).

- [17] K. Brugger. J. Appl. Phys. **36**, 3, 759 (1965).
- [18] G. Arilt, H. Schweppe. Sol. Stat. Commun. **6**, 783 (1968).
- [19] H. Ledbetter, R.B. Leisure, H. Ogi. J. Appl. Phys. **96**, 11, 6201 (2004).
- [20] N. Uchida, Y. Ohmachi. J. Appl. Phys. **40**, 12, 4692 (1969).
- [21] Y. Ohmachi, N. Uchida. J. Appl. Phys. **41**, 6, 2307 (1970).
- [22] R.V. Gopala, R. Venkatesh. J. Phys. Chem. Sol. **64**, 897 (2003).
- [23] R.N. Thurston, K. Brugger. Phys. Rev. A **133**, 6, 1604 (1964); J. Appl. Phys. **36**, 3, 768 (1965).
- [24] T.G. Worlton, R.A. Beyerlein. Phys. Rev. B **12**, 9, 1899 (1975).
- [25] K.C. Toledano, P. Toledano. The Landau Theory of Phase Transitions. World Scientific, Singapore—New Jersey—Hong Kong (1986). 451 p.
- [26] А.Ю. Гуфан. Кристаллография **49**, 3, 515 (2004).
- [27] А.Ю. Гуфан, М.Б. Стрюков. Изв. АН РФ. Сер. физ. **66**, 6, 791 (2002).
- [28] А.Ю. Гуфан. Изв. АН РФ. Сер. физ. **68**, 5, 648 (2004).
- [29] А.Ю. Гуфан. Изв. АН РФ. Сер. физ. **68**, 11, 1652 (2004).
- [30] А.Ю. Гуфан. Структурные фазовые переходы. Наука, М. (1982). 302 с.
- [31] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1964). 563 с.
- [32] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теория упругости. Наука, М. (1987). 246 с.